

REC'D 12 SEP 2003

WIPO

PCT/JP 03/09532

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

28.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 8月 5日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-227619

[ST. 10/C]:

[JP2002-227619]

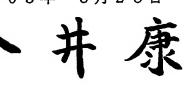
出 願 人
Applicant(s):

東レ株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 8月28日





ページ: 1/E

【書類名】

特許願

【整理番号】

61A27330-A

【提出日】

平成14年 8月 5日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

D01F 6/60

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県三島市4845番地

東レ株式会社三島工場内

【氏名】

越智 隆志

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県三島市4845番地

東レ株式会社三島工場内

【氏名】

木代 明

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県三島市4845番地

東レ株式会社三島工場内

【氏名】

堺 崇晃

【特許出願人】

【識別番号】

000003159

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】

東レ株式会社

【代表者】

榊原 定征

【電話番号】

03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

005186

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

要

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】



【書類名】明細書

【発明の名称】 ポリアミド繊維

【特許請求の範囲】

【請求項1】可逆的水膨潤性を有し、糸長手方向の膨潤率が5%以上であるポリアミド繊維。

【請求項2】吸湿性の指標である△MRが4%以上である請求項1記載のポリアミド繊維。

【請求項3】請求項1または2記載の繊維を少なくとも一部に有する繊維製品。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、従来には無かった大きな可逆的水膨潤性を有するポリアミド繊維に 関するものである。

[0002]

【従来の技術】

ナイロン6やナイロン66に代表されるポリアミド繊維は適度な力学特性と若干の吸湿性を有するため、従来から衣料用途に好適に用いられてきた。しかし、単なるナイロン繊維では夏季の蒸し暑さをしのぐことができるような快適衣料は得られず、様々な努力がなされてきた。

[0003]

このため、吸水性を付与するためには、例えば特開平7-138882号公報には異形断面糸の毛細管現象を利用した吸水繊維が提案されている。また、吸湿性を付与するために特開平9-273028号公報には吸湿性性ポリマーとの芯鞘複合糸が提案されていた。しかしながら、これらは繊維を介して水や水蒸気を処理するものであり、その効果は不十分であった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、快適衣料に好適な可逆的水膨潤性ポリアミド繊維を提供するものである。



【課題を解決するための手段】

上記目的は、可逆的水膨潤性を有し、糸長手方向の膨潤率が5%以上であるポリアミド繊維により達成される。

[0006]

【発明の実施の形態】

本発明でいうポリアミドとはアミド結合を有するポリマーのことをいい、ナイロン6やナイロン66等が最も汎用的であり好ましい。この他にもナイロン610やナイロン11、ナイロン12等も挙げることができる。また、ポリアミドには粒子、難燃剤、帯電防止剤等の添加物を含有させていても良い。またポリアミドの性質を損なわない範囲で共重合されていても良い。

[0007]

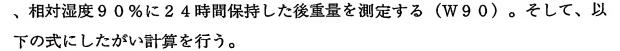
本発明において、ポリアミド繊維は可逆的水膨潤性を有することが重要であるが、可逆的水膨潤性とは以下のことを言うものである。すなわち、吸水膨潤と乾燥による収縮が可逆的に起こる性質をいうものである。

[0008]

この時の膨潤の程度も重要であり、糸長手方向に5%以上の大きな膨潤を示すことが重要であり、糸長手方向の膨潤率は好ましくは7%以上である。ところで、従来は可逆的に糸長手方向に大きな膨潤性を示す繊維はほとんど知られていなかった。例えば、水膨潤性繊維の代表である綿では糸半径方向には大きな膨潤性を示すことが知られているが、これの糸長手方向の膨潤率を測定したところ1%以下と、糸長手方向にはほとんど膨潤性を示さなかった。

[0009]

また、ポリアミド繊維自体が大きな吸湿性を有していると、さらに快適な衣料が得られる。このため、本発明のポリアミド繊維では、吸湿性の指標である Δ M R は 4 %以上であることが好ましい。ここで Δ M R とは以下のようにして定義されるものである。すなわち、繊維を秤量瓶に $1 \sim 2$ g 程度はかり取り、 1 1 0 $\mathbb C$ に 2 時間保ち乾燥させ重量を測定し(W 0)、次に対象物質を 2 0 $\mathbb C$ 、相対湿度 6 5 %に 2 4 時間保持した後重量を測定する(W 6 5)。そして、これを 3 0 $\mathbb C$



[0010]

$$MR65 = [(W65 - W0) / W0] \times 100\% \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$MR 9 0 = [(W 9 0 - W 0) / W 0] \times 1 0 0 \% \cdots (2)$$

$$\Delta MR = MR 90 - MR 65 \qquad \cdots \qquad (3)$$

通常ナイロン 6 繊維では Δ MR = 2 %程度であり、天然のセルロース繊維である綿は Δ MR = 4 %である。本発明の繊維ではナイロン 6 単独からなる繊維であっても Δ MR \geq 4 %以上の優れた吸湿性が得られる。

[0011]

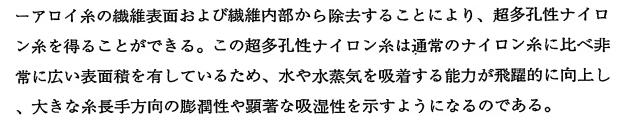
本発明のポリアミド繊維は快適衣料等の繊維製品に好適に用いることができるが、それは以下の理由によるものである。例えば本発明の繊維を用いて編物を作製した場合、繊維が汗の水分を吸収して糸長手方向に伸びると、編クリンプが伸び、結果的に編目が拡がる。このため、編物中での開口部が拡大し、編物の裏から表へ水分や水蒸気が容易に通過するようになる。このため、衣服のムレ感が大幅に減少し、快適と感じられるようになるのである。

[0012]

また、本発明の繊維製品のもう一つの効果として洗濯によって汚れが落ちやすい、すなわちソイルリリース性が良いことが挙げられる。これは上述したように、吸水することにより繊維が長手方向に膨潤し編み目を拡げるため、繊維間に付着した汚れが容易に除去できるためである。

[0013]

本発明の繊維の製造方法は何ら制限されるものではないが、たとえば以下のような方法を採用することができる。すなわち、ナイロンとポリエステルを押し出し混練機や静止混練器により溶融混合し、ナイロンとポリエステルが微分散化したナイロン/ポリエステルからなるポリマーアロイを得る。そして、これを溶融紡糸することによりナイロン/ポリエステルからなるポリマーアロイ糸を得、必要に応じ延伸、熱処理や仮撚り加工等の捲縮加工を施す。そして、ここで得た繊維を用いて繊維製品を作製した後、アルカリ水溶液によりポリエステルをポリマ



[0014]

上記した製造方法において、ポリエステルにはナイロンとの親和性を高める意味から、親水性基が共重合されていることが好ましい。共重合する親水性基に特に制限はないが、5ーナトリウムスルホイソフタル酸等のスルホン酸金属塩を含むものが耐熱性の点から好ましい。また、本発明の効果が得られる範囲であれば共重合率にも特に制限はないが、例えば5ーナトリウムスルホイソフタル酸の場合は、共重合率を10mol%以上とするとナイロンとの親和性が飛躍的に高まり、優れた混練性や紡糸性が得られるだけでなく、ポリマーアロイの分散サイズを数十nm以下としたいわゆるナノアロイとすることができ好ましい。さらに、この場合は非相溶系ポリマーアロイでみられるいわゆる海島構造とは異なり、相溶性が高い場合に見られる共連続相に近いアロイ構造が得られる。このため、アルカリ処理によりポリエステルを除去した時にできるボイドおよび/または溝のサイズも数十nm以下となるため可視光の散乱が起こらないため発色性を良好に保つことが可能である。そして、繊維表面を2000倍程度でSEM観察しても溝やボイドは観察されず、通常ナイロンと近い繊維表面とできるのである。

[0015]

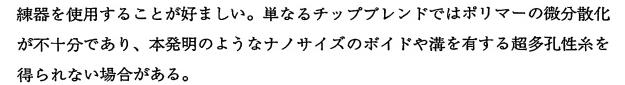
また、上記製造方法で用いるナイロンの相対粘度は2以上、ポリエステルの極限粘度は0.45以上とすると紡糸性を向上できるため好ましい。また、本発明の効果が得られる範囲であれば、ナイロンのブレンド比は10~90重量%の間で任意のブレンド比を採用することができる。

[0016]

ところで、混練や紡糸工程での加工温度はナイロンの耐熱性を考慮すると26 0℃以下とすることが好ましい。

[0017]

なお、混練方法はポリマーを微分散化する観点から、押し出し混練機や静止混



[0018]

さらに、本発明のように可逆的水膨潤性や十分な糸長手方向の膨潤率を発揮するためには、ポリエステルを除去した際に、繊維が半径方向に収縮することが重要である。これは、いわば海綿のように水を吸収/放出できる3次元構造が形成されていることを意味するものであり、上記した製造方法の最大のポイントである。このような3次元構造を得るためにナイロン/ポリエステルからなるポリマーナノアロイを利用した例を上記したものである。

[0019]

本発明の可逆的水膨潤性を有する繊維は、三葉断面、十字断面、中空断面等様々な繊維断面形状を採用することができる。また、本発明の可逆的水膨潤性を示す繊維は、フラットヤーンでも捲縮糸でも良く、また、長繊維、短繊維、不織布、熱成形体等様々な繊維製品形態を採ることができる。そして、、シャツやブルゾン、パンツ、コートといった快適衣料用途のみならず、カップやパッド等の衣料資材用途、カーテンやカーペット、マット、家具等のインテリア用途、さらにフィルター等の産業資材用途、車両内装用途にも好適に用いることができる。

[0020]

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は 以下の方法を用いた。

[0021]

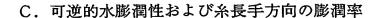
- A. ナイロンの相対粘度
- 0.01g/mlの98%硫酸溶液を調製し、25℃で測定した。

[0022]

B. ポリエステルの極限粘度 [η]

オルソクロロフェノール中25℃で測定した。

[0023]



繊維を60℃で4時間乾燥した後、原長(L0)を測定する。そしてこの繊維を25℃の水に10分間浸漬した後、水から取り出し素早く処理後長(L1)を測定する。さらにこの繊維を60℃で4時間乾燥後、乾燥後長(L2)を測定する。そして、乾燥/水浸漬の3回繰り返し、3回目の糸長手方向の膨潤率が1回目の糸長手方向の膨潤率に対して50%以上であれば可逆的水膨潤性を有しているとした。糸長手方向の膨潤率は以下のようにして計算した。なお、繊維の長さは、繊維の2カ所に色つきの糸を結びその間の距離を測定した。この距離は約100mmとなるようにした。

[0024]

糸長手方向の膨潤率 (%) = ((L1-L0)/L0)×100(%)

D. 吸湿性 (ΔMR)

繊維を秤量瓶に $1\sim2$ g程度はかり取り、110 \mathbb{C} に2時間保ち乾燥させ重量を測定し(W0)、次に対象物質を20 \mathbb{C} 、相対湿度65 %に24 時間保持した後重量を測定する(W65)。そして、これを30 \mathbb{C} 、相対湿度90 %に24 時間保持した後重量を測定する(W90)。そして、以下の式にしたがい計算を行う。

[0025]

$$MR65 = [(W65 - W0) / W0] \times 100\% \cdots (1)$$

$$MR90 = [(W90 - W0) / W0] \times 100\% \cdots (2)$$

$$\Delta MR = MR 9 0 - MR 6 5 \qquad \cdots \qquad (3)$$

E. SEM観察

繊維に白金ーパラジウム合金を蒸着し、走査型電子顕微鏡で繊維側面を観察した。

[0026]

SEM装置 : 日立社製S-4000型

F. TEM観察

繊維の横断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)で繊維 横断面を観察した。また、ナイロンはリンタングステン酸で金属染色した。



TEM装置: 日立社製H-7100FA型

実施例1

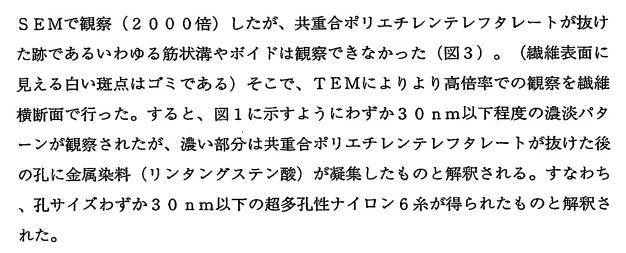
相対粘度2.15のホモナイロン6(50重量%)と極限粘度0.60の5ーナトリウムスルホイソフタル酸を12mol%、イソフタル酸を26mol%共重合したポリエチレンテレフタレート(50重量%)を2軸押し出し混練機で245℃で混練し、ポリマーアロイを得た。このポリマーアロイを紡糸温度250℃で溶融し、孔径0.6mmの丸孔口金から吐出し、溶融紡糸を行った。これを800m/分で巻き取り未延伸糸を得た。この時の紡糸性は良好であり、口金直下で吐出ポリマーが膨れるバラス現象や、曳糸性不足による断糸等は発生しなかった。さらに、通常ナイロン糸で見られる未延伸糸の経時的な膨潤によるパッケージ不良は見られなかった。そして、これを延伸倍率3.4倍、予熱ローラー温度90℃、熱セットローラー温度130℃で延伸熱処理した。これにより、85dtex、36フィラメントのポリマーアロイ糸を得た。延伸性は良好であり、断糸やローラーへの糸の巻き付きは見られなかった。

[0028]

得られたポリマーアロイ糸のポリマーブレンドの状態をTEMにより観察したところ、図2に示すように黒く染まったナイロン6と染まっていない白色の共重合ポリエチレンテレフタレートが数十nmのオーダーで微分散していた。しかもそのブレンド形態は非相溶の海島構造ではなくナイロン6と共重合ポリエチレンテレフタレートが相互に入りくんだ共連続相に近い形態を示し、この組み合わせは、非常に相溶性が良いことが分かった。通常、ナイロン6とポリエチレンテレフタレートは非相溶系でありこのような形態を採ることはない。

[0029]

そしてこれを用いて丸編みを作製し、3重量%の水酸化ナトリウム水溶液(90℃、浴比1:50)で1時間処理することにより、ポリマーアロイ糸から共重合ポリエチレンテレフタレートを50重量%溶解除去し、ホモナイロン6糸を得た。この時、顕著な繊維の半径方向への収縮が観察された(半径収縮率は約22%、横断面積収縮率は約40%)。この溶解除去後のナイロン6糸の繊維側面を



[0030]

そして、この処理後の丸編みから糸を抜き取り、水による膨潤性を測定したところ、表1に示すように糸長手方向の膨潤率は7.3%と十分な値を示した。また、3回目の測定でも糸長手方向の膨潤率の低下はほとんど無く、図4に示すように水による膨潤/収縮の可逆性が認められた。また、これのΔMRは4.8%と十分な吸湿性を示した。

[0031]

実施例2

ナイロンを相対粘度 2.6のホモナイロン 66、混練温度を 285 $\mathbb C$ 、紡糸温度を 290 $\mathbb C$ として実施例 1と同様に溶融紡糸、延伸、熱処理を行った。この後、やはり実施例 1と同様に共重合ポリエチレンテレフタレートを溶出し、超多孔性ホモナイロン 66 糸を得た。そして、実施例 1と同様に水による膨潤性を測定したところ、表 1に示すように糸長手方向の膨潤率は 8.7%と十分な値を示した。また、3回目の測定でも糸長手方向の膨潤率の低下はほとんど無く、図 4 に示すように水による膨潤/収縮の可逆性が認められた。また、これの Δ M R は 4.7%と十分な吸湿性を示した。

[0032]

比較例1

実施例1で用いたホモナイロン6を実施例1と同様に溶融紡糸、延伸し、85dtex、36フィラメントのホモナイロン6糸を得た。これの水膨潤性を実施例1と同様に測定したところ、糸長手方向の膨潤率が3%未満と不十分なもので



[0033]

比較例 2

実施例1で用いたホモナイロン6を鞘成分(50重量%)、共重合ポリエチレンテレフタレート(50重量%)を芯成分として芯鞘複合紡糸として、実施例1と同様に溶融紡糸、延伸、熱処理を行い、84dtex、36フィラメントの糸を得た。

[0034]

そして、これから実施例1同様に共重合ポリエチレンテレフタレートを50重量%溶解除去した。この時に、実施例1とは異なり繊維半径はほとんど変化しなかった。これの水膨潤性を実施例1と同様に測定したところ、糸長手方向の膨潤率が3%未満と不十分なものであった。これは溶解除去後に繊維半径方向に収縮しなかったため、海綿のような3次元構造が発現しなかったものと考えられる。

[0035]

比較例3

相対粘度 2. 58のホモナイロン6(70重量%)と極限粘度 0. 60の5ーナトリウムスルホイソフタル酸を 4. 5 m o 1%、分子量 4000のポリエチレングリコールを 8. 5重量%共重合したポリエチレンテレフタレート(30重量%)をチップブレンドした後、280℃で溶融し、孔径 0. 6 m m の丸孔口金から吐出し、溶融紡糸を行った。これを 1000 m / 分で巻き取り未延伸糸を得た。そして、これを延伸倍率 3. 35倍、予熱ローラー温度 90℃、熱セットローラー温度 130℃で延伸熱処理した。これにより、85 d t e x、24フィラメントのポリマーブレンド糸を得た。

[0036]

そして、これから実施例1同様に共重合ポリエチレンテレフタレートを28重量%溶解除去した。この時に、実施例1とは異なり繊維半径はほとんど変化しなかった。これの水膨潤性を実施例1と同様に測定したところ、糸長手方向の膨潤率が3%未満と不十分なものであった。これは溶解除去後に繊維半径方向に収縮しなかったため、海綿のような3次元構造が発現しなかったものと考えられる。



比較例 4

相対粘度2.58のホモナイロン6 (50重量%) と極限粘度0.60の5-ナトリウムスルホイソフタル酸を2.5mol%、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物3.5%共重合したポリエチレンテレフタレート (50重量%)をチップブレンドした後、290℃で溶融し、孔径0.6mmの丸孔口金から吐出し、溶融紡糸を行った。これを1200m/分で巻き取り未延伸糸を得た。そして、これを120℃の熱プレートを用い延伸倍率2.7倍で延伸した。これにより、85dtex、24フィラメントのポリマーブレンド糸を得た。

[0038]

そして、これから実施例1同様に共重合ポリエチレンテレフタレートを49重量%溶解除去した。これの水膨潤性を実施例1と同様に測定したところ、糸長手方向の膨潤率が2%未満と不十分なものであった。これはポリエチレンテレフタレートへの5ーナトリウムスルホイソフタル酸の共重合率が実施例1に比べ低いため、ナイロン6との相溶性が不足し、しかもポリマーの混合方法がチップブレンドであったため、実施例1のような超多孔性ナイロン糸とできなかったためと考えられる。

[0039]

【表1】

	L0 (mm)	L1 (mm)	L2 (mm)	可逆性	膨潤率(%)
実施例1	110	1 1 8	111	有	7. 3
実施例 2	115	1 2 5	116	有	8. 7
比較例1	1 2 0	1 2 3	1 2 1	有	2. 5
比較例 2	115	118	116	有	2. 6
比較例3	108	111	110	有	2. 8
比較例4	117	120	118	有	2. 6

実施例3

実施例1および2で得た可逆的水膨潤性ナイロン糸を用い長袖Tシャツを作製し、7人の被験者に着せた。そして、「接触冷感」の官能評価を4段階で行った

。「接触冷感」については4級:強く冷感を感じる、3級:冷感を感じる、2級:やや冷感を感じる、1級:全く冷感を感じないで判定を行い、3級以上を合格とした。その後、30cmの段差のあるステップを用い、15分間踏み台昇降運動をした後、15分間安静を保ち「ムレ感」の官能評価を4段階で行った。「ムレ感」については4級:非常に快適、3級:快適、2級:やや不快、1級:非常に不快で判定を行い、3級以上を合格とした。結果は表2に示したが、実施例1の可逆的水膨潤性ナイロン糸を用いたTシャツは平均で「接触冷感」3.9級、「ムレ感」3.7級、実施例2の可逆的水膨潤性ナイロン糸を用いたTシャツは平均で「接触冷感」3.7級、「ムレ感」3.6級であり、優れた着用快適性を示した。

[0040]

比較例5

比較例1および2で得た従来のナイロン糸を用い長袖Tシャツを作製し、実施例3と同様に「接触冷感」、「ムレ感」の評価を行った。結果は表2に示したが、いずれも「接触冷感」、「ムレ感」とも2級以下であり不合格であった。

[0041]

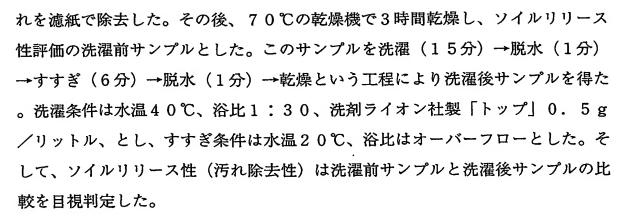
【表2】

	官能特性	接触冷感						ムレ感							
使用糸	被験者	A	В	С	D	E	F	G	A	В	С	D	E	F	G
実施例 1		4	4	3	4	4	4	4	4	4	3	3	4	4	4
実施例 2		4	4	3	3	4	4	4	4	4	3	3	4	4	3
比較例 1		2	2	1	1	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
比較例 2		2	2	1	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2

「接触冷惑」、「ムレ惑」の官能評価の級判定(3級以上合格)

実施例4

実施例3で得た長袖Tシャツに撥水加工を施し、ソイルリリース性を以下のようにして評価した。まず、0.05mlのB重油を素材に滴下、浸透後、余剰汚



[0042]

実施例3で得た長袖Tシャツでは汚れが完全に除去でき汚れは全く残らず、優れたソイルリリース性を示した。

[0043]

比較例6

比較例5で得た従来のナイロン糸を用いた長袖Tシャツに撥水加工を施し、実施例4と同様にソイルリリース性を評価した。いずれも黒ずみが残りソイルリリース性は不十分であった。

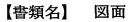
[0044]

【発明の効果】

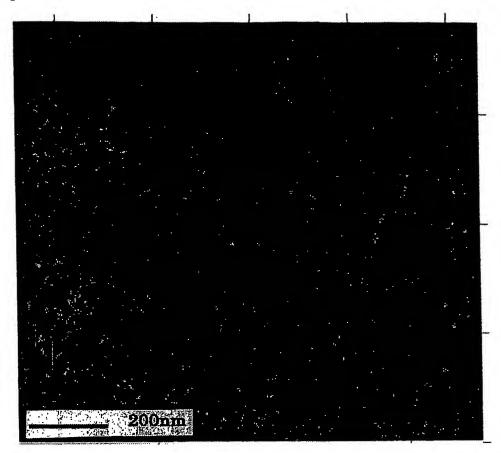
本発明の可逆的水膨潤性を有する繊維により快適衣料やソイルリリース性に優れた衣料を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】実施例1の超多孔性ナイロン糸の繊維横断面を示すTEM写真である
- 【図2】実施例1のアルカリ処理前のポリマーのブレンド状態を示すTEM写真である。
- 【図3】実施例1の超多孔性ナイロン糸の繊維側面の状態を示すSEM写真である。
 - 【図4】実施例1、2および比較例1の可逆的水膨潤性を示す図である。

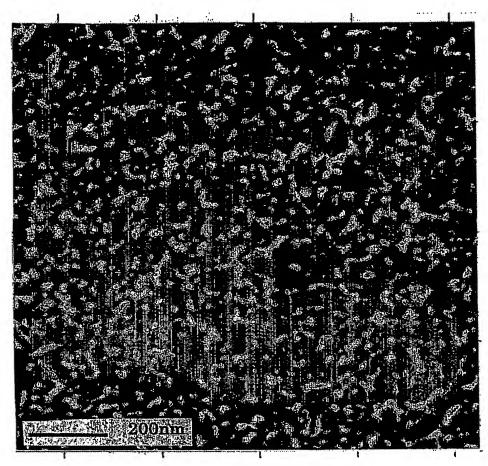


【図1】

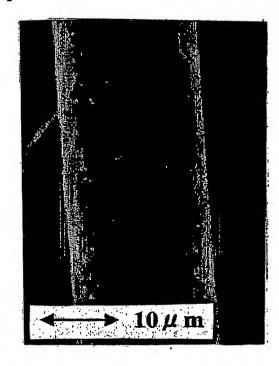


BEST AVAILABLE COPY



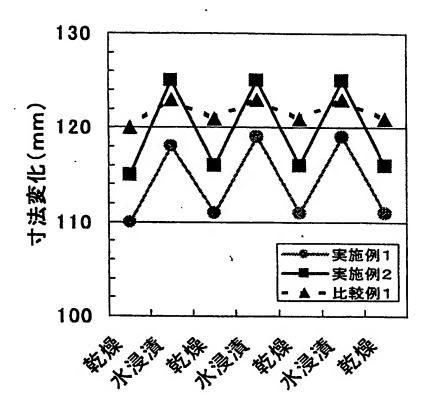


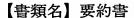
【図3】



BEST AVAILABLE COPY







【要約】

【課題】本発明は、従来には無かった大きな可逆的水膨潤性を有するポリアミド 繊維により快適衣料を提供するものである。

【解決手段】可逆的水膨潤性を有し、糸長手方向の膨潤率が5%以上であるポリアミド繊維。

【選択図】図1

特願2002-227619

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月29日

住 所

新規登録

住 所 名

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社

2. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社